

DEUTSCHES PATENTAMT



## AUSLEGESCHRIFT 1 012 730

W 18920 IVa/30h

ANMELDETAG: 24. APRIL 1956

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 25. JULI 1957

## 1

Moderne Lippenstiftmassen sind bekanntlich sehr vielfältig und kompliziert zusammengesetzt. Sie enthalten beispielsweise pflanzliche Öle wie Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Arachisöl (auch hydriert), Kokosnußöl, Kürbiskernöl, Mandelöl, Kakaobutter (auch hydriert), außerdem Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische, z. B. Paraffin, Vaseline, Vaseline- oder Paraffinöl, Ceresin, Ozokerit, hochviskoses Mineralöl, ferner Wachse tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, z. B. Montanwachs, Bienenwachs, sowie Fettalkohole wie Stearylalkohol, Cetylalkohol, sodann Fettsäureester wie Isopropylmyristinat und -palmitat, Cetylricinoleat, Cetylauromyristinat, Glycerinmonooleat, Polyoxyäthylenmonolaurat, und tierische Fette, z. B. Schweinefett, Rindstalg, sowie andere Stoffe wie Glykole und Substanzen zur Erhöhung der Löslichkeit für Farbstoffe.

Es ist bekannt, daß die Komposition einer Lippenstiftgrundmasse, bzw. des Stiftkörpers, eine außerordentlich schwierige Aufgabe ist. Trotz Kenntnis der Rohstoffe gelingt es erst nach langwierigem Ausprobieren, eine brauchbare Rezeptur zusammenzustellen. Es besteht daher das Bestreben, mit möglichst wenig Rohstoffen das gewünschte Ziel zu erreichen. Aber selbst heute empfiehlt man noch Gemische von Carnaubawachs, Bienenwachs, Paraffin, Ozokerit, Ricinusöl, Lanolin, Propylenglykol und Polyoxyäthylenmonolaurat, von anderen Zusätzen, z. B. Farbstoffzusätzen, abgesehen. Die Beherrschung eines solchen Systems ist selbstverständlich nur an Hand umfangreicher Erfahrungen möglich. Man kann nichts über etwaige Vorgänge vorhersagen, die sich beim Schmelzen und Gießen oder bei der Lagerung abspielen können und die die fertige Stiftmasse vielleicht unbrauchbar machen. Hierzu tritt noch erfahrungsgemäß die Tatsache, daß die Rohstoffe keineswegs in konstanter Qualität geliefert werden; geringe, kaum merkbare oder chemisch nicht faßbare Schwankungen stellen die fertige Rezeptur in Frage. Es ist aber auch die Meinung der Fachleute, daß die bisher bekannten chemischen und technischen Neuerungsvorschläge noch nicht Veranlassung sein können, das Bekannte auf diesem Gebiet zu verlassen, man müßte vielmehr versuchen, den Lippenstiften haupflegende Eigenschaften zu erteilen.

Die einzelnen Rohstoffe zeigen verschiedene Nachteile. So ist das Ricinusöl nicht in Mineralölen löslich; daher ist ihr Austausch gegen animalische und vegetabilische Fette und Wachse erforderlich. Zwar wird Ricinusöl schwer ranzig, bei Anwesenheit von Eosin neigt es jedoch zur Ranzidität und wird dadurch weniger hautverträglich. Andere pflanzliche Öle, sofern sie nicht hydriert wurden, werden leicht ranzig, sie sind aber selbst hydriert keineswegs völlig ge-

Lippen-, Augenbrauen-  
und Wimpernfärbemittel

Anmelder:

Wella Aktiengesellschaft,  
Darmstadt, Gerauer Allee 65Dr.-Ing. Hans Freytag, Fulda,  
ist als Erfinder genannt worden

## 2

schmack- und geruchlos. Carnaubawachs zeigt zwar günstige Eigenschaften, ein etwas zu hoher Zusatz aber erhöht die Bruchgefahr für die Stiftmasse. Das Lanolin wiederum nimmt leicht Wasser auf, wodurch Aussehen und Haltbarkeit der Farbschicht auf den Lippen leiden; es entstehen nämlich weißlich-milchige Farbtöne infolge Emulsionsbildung. Ein weiterer Nachteil ist die schwierige Überdeckbarkeit des oft unangenehmen Eigengeruchs. Cetylalkohol verleiht den Stiften, ebenso wie Oleylalkohol, einen »Fettgeschmack«, der nicht leicht zu überdecken ist. Manche Fettsäureester, z. B. Butylstearat, schwitzen leicht aus den Massen aus.

Fast jeder Rohstoff besitzt solche und ähnliche Nachteile, die sich auf das System der Stiftmasse nicht nur übertragen, sondern in diesem sich summieren können.

Es wurde nun gefunden, daß sich die geschilderten notorischen Schwierigkeiten der Lippenstiftherstellung erfindungsgemäß in einfacher Weise umgehen lassen und die zahlreichen chemisch unterschiedlichen Stoffe auf eine einzige Stoffgruppe, deren Angehörige größte chemische Verwandtschaft aufweisen, einschränken lassen, wenn man die Lippenstiftgrundmassen aus Silanabkömmlingen, die bekanntlich nicht zu den Silikonen gehören, zusammensetzt.

Unter solchen Silanabkömmlingen sind Tetraalkoxysilane, Alkyltrialkoxysilane, Aryltrialkoxysilane, Dialkyldialkoxysilane, Diaryldialkoxysilane und Alkylaryldialkoxysilane zu verstehen. Der Ausdruck Alkyl soll hier Kohlenwasserstoffreste gesättigten und ungesättigten Charakters mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen betreffen, der Ausdruck Aryl z. B. Phenyl-, Benzyl-,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylreste. Die über ein Sauerstoffatom mit dem Siliciumatom verknüpften Alkyle (Alkoxygruppen) hingegen sollen Kohlenwasserstoffreste gesättigten oder ungesättigten Charakters mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen sein. Die verschiedenen, oben näher gekennzeichneten Alkoxy-

silane sind technisch leicht zugängliche Stoffe. Man gewinnt sie durch Umesterung von passenden Äthoxysilanen mit den in Betracht gezogenen Fettalkoholen, indem man entweder die Reaktionspartner in äquimolekularer Menge oder die Fettalkohole in einem nicht zu großen Überschuß des betreffenden Äthoxysilans löst und unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff gegen 180° erhitzt, wobei der Äthylalkohol entweicht. Zu Umesterungen gelangt man auch bei Verwendung von Zinkstaub. In diesem Falle genügt Erhitzen ohne Chlorwasserstoffeinheiten. Manchmal ist sogar diese Umesterung vorzuziehen. Selbstverständlich kann die Herstellung der Silane durch Reaktion der entsprechenden Halogensilane mit den Fettalkoholen mit ähnlichem Erfolg benutzt werden (vgl. B. Helferich und J. Hansen, Ber. dtsch. chem. Ges., 57, S. 795 [1924]). Die Reaktionsflüssigkeit versetzt man mit Äther, in dem die überschüssigen Äthoxysilane und das gewonnene höhere Alkoxysilan löslich sind, und fällt mit Alkohol (Lösungs- und Umfällungsmittel sind variierbar je nach Erfordernis und Löslichkeitsverhältnissen des fertigen Silans). Die Umfällung wiederholt man zwei- bis viermal, je nach der notwendigen Reinheit, und beseitigt durch Erwärmen im Vakuum auf dem Wasserbad die letzten Lösungs- und Fällungsmittelreste. Methoxysilane zu verwenden, ist riskant, weil diese Verbindung in Dampfform sehr giftig ist.

Die Alkoxysilane, die erfindungsgemäß zur Herstellung der Lippenstiftmasse benutzt werden, sind im Gegensatz zu den Silikaten der niedermolekularen Alkohole weitgehend resistente Verbindungen, die gegenüber Wasser völlig beständig sind, während etwa Tetraäthoxysilan wasserempfindlich ist. Die erfindungsgemäß angewandten Alkoxysilane sind ferner physiologisch unbedenklich, sofern sie rein sind, also weder Spuren von Salzsäure noch von Lösungsmitteln von ihrer Gewinnung her enthalten. Es ist zu beachten, daß schon vor längerer Zeit Ester der Orthokieselsäure in Organen und im Blut festgestellt werden konnten, die schon für den Siliciumstoffwechsel Bedeutung haben dürften.

Je nach den Substituenten stellen die oben gekennzeichneten Verbindungen ölige, pastöse, bereits bei Körperwärme schmelzende oder harte, höher-schmelzende, farblose Substanzen dar, deren Geschmack leicht ölig oder butterartig, bei manchen blumig, und deren Geruch wenig auffallend ist. Sämtliche Verbindungen sind miteinander im flüssigen Zustand glatt vermischbar. Durch geeignete Anteile von zumeist zwei bis vier dieser Alkoxysilane sind Gemische von praktisch beliebiger Konsistenz herstellbar. Sie lösen leicht Fettfarbstoffe; ebenso leicht sind in den Schmelzen die für Lippenstifte an sich bekannten Farbkörper dispergierbar. Das Parfümieren bereitet infolge des besonders geringen Eigengeruchs nicht die geringste Schwierigkeit, ebensowenig der Zusatz von Aromen. Die Auswahl der Verbindungen vollzieht sich — im Gegensatz zu den bisher verwendeten Rohstoffen — innerhalb nächst verwandter, genau definierter Verbindungen von reproduzierbarer Reinheit. In Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Eigenschaften läßt sich der Einsatz der wenigen Komponenten mit großer Sicherheit im voraus bestimmen.

Gemäß der Erfindung sind in gleicher Weise Schminkmassen überhaupt herstellbar, z. B. Augenbrauen- und Wimpernstifte. Die erfindungsgemäßen Mittel können in flüssige, halbfeste oder feste Form gebracht und in Fläschchen, Tuben u. dgl., je nach

Konsistenz, verpackt werden. Neben Fettfarben, die in den Alkoxysilanen hervorragend löslich sind, lassen sich die üblichen Farbstoffe, z. B. Pigmentfarbstoffe oder Eosinsäuren, feinst verteilen. Andere beliebige Wirkstoffe sind in die Massen ebenfalls leicht einzufügen.

#### Beispiel 1

66,7 Gewichtsteile Phenyltricetoxysilan  $[C_6H_5Si(OC_{16}H_{33})_3]$  (auch Phenyltricetylorthosilikat genannt), weiße Masse, bei 36 bis 38° schmelzend, vermischt man mit 11,1 Gewichtsteilen Tetraoleoxysilan  $[Si(OC_{18}H_{35})_4]$  (auch Tetraoleylorthosilikat genannt), eine schwach gelbliche ölige Flüssigkeit, und 11,1 Gewichtsteilen Tetrastearoxysilan  $[(C_{18}H_{37}O)_4Si]$ , schmilzt gut bei etwa 60 bis 70° durch, und fügt 11,1 Gewichtsteile Permanentbordo FRF extra Pulver hinzu, das ist 2-Methyl-4-nitroaminobenzol  $\rightarrow$  1-(2', 3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol, aufgenommen in die Liste der Pigmente und Farbstoffe für Kosmetika der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Kommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoffproblems, Mitt. Nr. 3 (1952), S. 19.

Man vergießt in Formen und erhält einen stark glänzenden, sehr weichen, gut deckenden Stift.

#### Beispiel 2

44,25 Gewichtsteile Phenyl-tricetoxysilan, 8,85 Gewichtsteile Phenyl-trioleoxysilan (auch Phenyltrioleylorthosilikat genannt), gelbliche, ölige Flüssigkeit, 8,85 Gewichtsteile Tetrastearoxysilan und 26,55 Gewichtsteile eines Gemisches von Tetracetoxysilan und Tetrastearoxysilan, gewonnen durch Umesterung eines handelsüblichen Gemisches von Cetyl- und Stearylalkohol, werden wie im Beispiel 1 geschmolzen und mit 10,6 Gewichtsteilen Permanentcarmin FB extra Pulver der Farbwerke Höchst, das ist 2-Methoxy-5-diäthylsulfamino-1-aminobenzol  $\rightarrow$  1-(2' 3'-Oxynaphthoylamino)-2, 4-dimethoxy-5-chlorbenzol, aufgenommen in der oben zitierten Liste der Pigmente und Farbstoffe für Kosmetika, vermischt, worauf Zugabe von 0,9 Gewichtsteilen eines Parfümöls erfolgt.

Man vergießt in Formen und erhält einen vorzüglichen Lippenstift mit dem Tropfpunkt bei 48 bis 49°.

#### Beispiel 3

57,7 Gewichtsteile Phenyltricetylorthosilikat, 38,5 Gewichtsteile Tetrastearylorthosilikat, 3,8 Gewichtsteile Permanentcarmin FB extra Pulver.

Man erhält einen Lippenstift vom Tropfpunkt 45°.

#### Beispiel 4

35,0 Gewichtsteile Phenyltrimyristylorthosilikat, 65 Gewichtsteile Tetraarachylorthosilikat, schmilzt im Wasserbad bei 75°, vermischt und fügt 0,005 Gewichtsteile Vitamin-A-acetat (im Handel unter der geschützten Bezeichnung Arovit bekannt) oder 0,007 Gewichtsteile Vitamin-A-stearat (im Handel unter der geschützten Bezeichnung Adaptinol bekannt) hinzu und vermischt mit 10,6 Gewichtsteilen Permanentcarmin FB extra Pulver.

Der so gewonnene Lippenstift besitzt einen Tropfpunkt von 60°.

#### Beispiel 5

Benutzt man in den vorangehenden Beispielen statt der roten Pigmentfarben reinen Kohlenstoff, so erhält man schwarz deckende Augenbrauen- und Wimpernstifte.

Durch Aufsuchen passender Mengenverhältnisse ist es möglich, bereits aus nur einigen wenigen Alkoxysilanen, wie z. B. Tetradecyl-, Phenyltridecyl-, Tetralauryl-, Phenyltrilauryl-, Tetramyrystyl-, Phenyltrimyrystyl-, Tetracetyl-, Phenyltricetyl-, Tetra- 5 stearyl-, Phenyltristearyl- sowie Tetraoleyl- und Phenyltrioleylorthosilikaten Stifte von beliebigem Aussehen, beliebiger Härte und praktischer Unver- änderlichkeit zu gewinnen. Der am Si-Atom befind- 10 liche Phenylrest übt eine erweichende Wirkung aus.

# PATENTANSPRÜCHE:

1. Lippen-, Augenbrauen- und Wimpernfärbe- 15 mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Grund- masse Gemische von Tetraalkoxysilanen und bzw. oder Alkyltrialkoxysilanen und bzw. oder Aryl- 20 trialcoxysilanen und bzw. oder Alkyl-aryl-

dialkoxysilanen und bzw. oder Dialkyldialkoxysilanen und bzw. oder Diaryldialkoxysilanen enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxygruppen in den genannten Verbindungen der Formel  $—OC_nH_{2n+1}$  oder  $—OC_nH_{2n-1}$  entsprechen, worin  $n$  den Wert von 8 bis 30 aufweisen kann.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die unmittelbar an das Siliciumatom gebundenen Radikale der Formel  $—C_nH_{2n+1}$ ,  $—C_nH_{2n-1}$  und  $—C_nH_{2n-3}$  genügen, worin  $n$  gleich 1 bis 20 sein kann und bzw. oder dem Phenyl-,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthyl- oder Benzylrest entsprechen.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es fettlösliche Farbstoffe und Vitamine enthält.